Die katalytische Oxydation der Cyanwasserstoffsäure

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. **Günther Manke**
aus Stettin

Referent: Prof. Dr. phil. B. Neumann
Korreferent: Prof. Dr. phil. u. Dr.-Ing. e. h. O. Ruff

Tag der mündlichen Prüfung: 8. März 1929

1929
Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10

Erweiterter und teilweise geänderter Sonderabdruck
aus „Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie“
Jahrgang 1929, Heft 10

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 5
Apparatur 6
Ausführung eines Versuchs 8
Versuchsergebnisse 8
I. Platinnetzkontakt 8
A. Versuche mit Luft und mittleren Gasgeschwindigkeiten . . . 8
B. Versuche mit mehreren Platinnetzen, hohen Gasgeschwindigkeiten und reinem Sauerstoff 12
II. Oxydische Kontaktsubstanzen 14
A. Reines Eisenoxyd 14
B. Eisenoxyd mit Wismutoxyd 15
C. Eisenoxyd und Alkali 16
D. Kupferoxyd und Nickeloxyd 16
Die Oxydationsprodukte 17
Der Reaktionsverlauf 18

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549827_0050

Verbrennt man gasförmige Blausäure mit Sauerstoff ohne Gegenwart eines Kontaktes oder bringt man Blausäure-Sauerstoffgemische bei hinreichend hohen Temperaturen genügend lange mit gut wirkenden Katalysatoren in Berührung, so führt die Oxydation in gleicher Weise wie die des Ammoniaks letzten Endes zu Stickstoff neben Kohlensäure und Wasser. Beim Ammoniak hat man nun Wege gefunden, die Oxydation so zu leiten, daß sich Stickoxyde als Zwischenglieder der Umsetzung bilden, und zwar in solcher Ausbeute, daß das Verfahren heute in größtem Maßstabe technisch nutzbar gemacht wird. Auch bei der Oxydation von Cyan und Cyanwasserstoff muß in ähnlicher Weise eine Umsetzung zu Stickoxyden möglich sein.

Qualitative Beobachtungen dieser Art finden wir bereits am Anfang des vorigen Jahrhunderts erwähnt. Davy[1]) berichtet: „A wire of platinum introduced under the usual circumstances (heated to low redness) into a mixture of prussic gas and oxygen in excess became ignited to whiteness, and the yellow vapours of nitrous acid were observed in the mixture". Auch Faraday[2]) erhielt Stickoxyde und Kohlensäure, als er ein Cyan-Sauerstoffgemisch über erhitzten Platindraht leitete. Ferner hat Kuhlmann[3]), der Vater der katalytischen Ammoniakoxydation, schon 1839 Versuche angestellt, Cyan mit Luft über glühenden Platinschwamm zu leiten, wobei er Kohlensäure und Stickoxyde erhielt. Dixon[4]) zündete ein Gemisch von Cyan und Sauerstoff bei Gegenwart von Platin durch den elektrischen Funken und stellte dabei gleichfalls die Bildung von Stickoxyden fest. Auch wiesen Smithells und Dent[5]) unter den Verbrennungsprodukten der Cyangasflamme bis zu 1% Stickoxyde nach. Bei Versuchen über die unvollständige Verbrennung einiger gasförmiger Kohlenstoffverbindungen beobachteten Bone und Cain[6]), daß bei der Explosion eines Gemisches von Cyan und Wasserstoff mit ungenügendem Sauerstoff das Cyan teilweise zu Kohlenoxyd und Stickoxyd umgesetzt wurde. H. v. Wartenberg und Sieg[7]) verbrannten Cyangas mit Sauerstoff im Verhältnis 1 : 6 und erhielten bei Gegenwart von Platin neben Kohlensäure reichlich N_2O_4. Parsons[8]) fand, daß sowohl gasförmige Blausäure wie Cyan bei der katalytischen Oxydation mit Luft ebenso wie Ammoniak Stickoxyde liefern und somit bei der Ammoniakoxydation nicht als störende Kontaktgifte in Erscheinung treten.

Die erste quantitative Untersuchung über die katalytische Oxydation von Cyanwasserstoff bringt die Dissertation von Wehrheim[1]) über „Die katalytische Oxydation von Ammoniak, Blausäure und Cyan". Er arbeitete nur im Temperaturbereich von 400 bis 500° und benutzte als Katalysatoren: angerauhtes Platinblech, Platinquarz, Eisenoxyd, Bauxit, Kupferoxyd, Kupferspäne und Braunstein. Die Stickoxydbildung beginnt nach seinen Untersuchungen erst bei 400°. Die beste Umsetzung zu Stickoxyden betrug 96,8%, und zwar mit Platin bei 470 bis 500°; in allen Fällen ging aber noch etwas Cyanwasserstoff unzersetzt durch die Kontaktzone. Die Umsetzungen mit Platinquarz waren viel ungünstiger (Maximum 77,7% bei 500°), und noch weiter blieben die mit den anderen Kontaktsubstanzen erreichten Umsetzungen zurück. Am günstigsten von letzteren verhielt sich (merkwürdigerweise) Kupferoxyd mit 55% Umsatz. Bei der Versuchsanordnung Wehrheims konnte die Genauigkeit seiner Ergebnisse keine sehr große sein, auch war die Möglichkeit der Variation der Versuche eine sehr beschränkte. Nach der Ansicht Wehrheims kann die Reaktion nur nach der Gleichung:

$$2\,HCN + 7\,O = H_2O + 2\,NO + 2\,CO_2$$

vor sich gehen.

Weiter haben Zawadzki und Wolmer[2]) neben ihren Versuchen über die Ammoniakoxydation auch einige Versuche über die katalytische Oxydation von Cyanwasserstoff ausgeführt. Sie arbeiteten mit Platinnetz und auch mit Eisenoxyd. Die Versuche wurden dann von Zawadzki und Lichtenstein[3]) wiederholt. Auffällig sind an den Ergebnissen dieser Versuche die außerordentlich großen Mengen unzersetzt durchgegangener Blausäure, und andererseits die erhebliche Zersetzung des Cyanwasserstoffs zu Stickstoff, die sowohl bei geringen wie bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten (10 bis 40 l/Std.) im Temperaturbereich von 500 bis 800° auftrat.

Hiernach war die Oxydation der Blausäure bisher nicht so genau studiert, wie es wünschenswert war. Es war daher die Aufgabe vorliegender Arbeit, auch die Oxydation der Blausäure in ähnlich eingehender Weise zu untersuchen, wie seinerzeit Neumann und Rose[4]) die katalytische Oxydation

[1]) Phil. Trans. 1817, S. 80.
[2]) Bertelsmann, Technologie der Cyanverbindungen, S. 7.
[3]) Gmelin-Kraut I, 2, S. 272.
[4]) Journ. Chem. Soc. 1886, S. 384.
[5]) Journ. Chem. Soc. 1894, S. 603.
[6]) Chem. Zentr. I, 10 (1895).
[7]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **53**, 2192 (1920).
[8]) Journ. of Ind. and. Eng. Chem. Vol. 11, 541 (1919).

[1]) Dissertation Darmstadt, 1910.
[2]) Roczniki Chemji 2, 158 bis 183 (1922).
[3]) Roczniki Chemji 6, 824 bis 837 (1926).
[4]) Ztschr. angew. Chem. **33**, 41. 54 (1920).

des Ammoniaks untersucht hatten. Ferner sollte eine Aufklärung über die chemischen Zwischenstufen des Oxydationsvorganges versucht werden.

Während der Durchführung vorliegender Arbeit wurde durch Referate bekannt, daß in Japan von Hara und Sinozaki[1]) eine Arbeit über das gleiche Thema erschienen sei. Nach Beschaffung der Originalliteratur zeigte es sich, daß diese Forscher eine große Anzahl Katalysatoren auf ihre Wirksamkeit geprüft haben, und zwar in der Hauptsache solche, die sich auch bei der Ammoniakoxydation als wirksam erwiesen hatten, wie Platinnetz, Platinasbest, Eisenoxyd, Eisenoxyd + Wismutoxyd, Kobaltoxyd, Kobaltoxyd + Wismutoxyd, Kupferoxyd, Chromoxyd, Nickeloxyd, Manganoxyd + Kupferoxyd, außerdem noch Porzellan und Kieselsäure (Quarzrohr). Mit Ausnahme der letztgenannten Stoffe waren alle verwendeten Katalysatoren ziemlich wirksam; Maximalausbeuten über 90% wurden außer am Platinnetz auch von Eisenoxyd bzw. Kobaltoxyd mit Wismutoxyd, und Mangandioxyd mit Kupferoxyd erzielt. Den Höchstwert der Umsetzung gab ein Gemisch aus 85% Fe_2O_3 + 15% Bi_2O_3 mit 96,3% bei 600°, während Platinnetz 90,7%, Platinasbest bestenfalls nur 83,1% bei 700° lieferte. Die Versuchsbedingungen wurden weitgehend variiert. Auf die Resultate dieser ausführlichen Arbeit wird bei Besprechung der Ergebnisse der eigenen Versuche noch zurückzukommen sein. In bezug auf den Reaktionsmechanismus wurde keine Aufklärung erreicht, die Verfasser wiesen aber die Konstitution einiger gelegentlich auftretender fester Ausscheidungsprodukte nach.

Nachstehend sollen zunächst die von mir benutzte Apparatur sowie die Durchführung eines Versuchs besprochen und dann die experimentell gefundenen Ergebnisse wiedergegeben werden. Es sind dabei am Platinkontakt sowohl Versuche mit Luft bei mittleren Gasgeschwindigkeiten, wie auch solche mit Sauerstoff und hohen Gasgeschwindigkeiten bei hohen Temperaturen (in Analogie zu der neueren Arbeitsweise der Ammoniakoxydation) ausgeführt worden. Hieran schließen sich Versuche mit oxydischer Kontaktsubstanz. In den beiden letzten Teilen der Arbeit wird näher auf die entstehenden Zwischenprodukte und den Reaktionsmechanismus der Blausäureoxydation eingegangen werden.

Die Apparatur.

Bei der Durchführung der Versuche zur Oxydation des Cyanwasserstoffs waren einige Schwierigkeiten zu überwinden, die in der Hauptsache in der Natur der Blausäure selbst begründet sind. Besonders die Giftigkeit des Blausäuregases sowie die unangenehme Eigenschaft, bei Aufbewahrung in Druckgefäßen zur Explosion zu neigen (Wöhler und Roth[1]), erfordern beim Hantieren mit diesem Stoff eine gewisse Sorgfalt, und in apparativer Hinsicht muß manches anders angefaßt werden als beim Arbeiten mit harmlosen Gasen. Wenn auch die Versuche mit der erforderlichen Sorgfalt und Vorsicht durchgeführt wurden, so traten dennoch einige Male durch Zusammentreffen unglücklicher Zufälligkeiten heftige Explosionen auf. Da die Versuche in strömenden Gasgemischen ausgeführt werden sollten, war besonders zu überlegen, wie man einen dauernd gleichmäßigen, in seiner Stärke beliebig regulierbaren Gasstrom von Blausäure herstellen sollte. Das Gas unter Druck zu setzen und dann, wie etwa das Ammoniak, aus einem Druckgefäß abzublasen, ist wegen seiner explosiven Eigenschaften nicht ratsam. Ebensowenig konnte daran gedacht werden, das Blausäuregas in großen Gasometern aufzubewahren, da die Sperrmittelfrage sich nicht einfach lösen läßt. Wehrheim hat sich so geholfen, daß er nach Feld[2]) nach der Gleichung:

$$2\,KCN + MgSO_4 + 2\,H_2O = 2\,HCN + Mg(OH)_2 + K_2SO_4$$

in eine erhitzte Magnesiumsulfatlösung tropfenweise Cyankaliumlösung von bestimmtem Gehalte einfließen ließ und so einen gleichmäßigen Gasstrom zu erzeugen versuchte. Zawadzki und Wolmer haben das Blausäuregas aus Ferrocyankalium mit Schwefelsäure entwickelt.

In vorliegender Arbeit wurde diese Aufgabe, einen gleichmäßigen Strom von Blausäuregas zu erzeugen, in anderer Weise gelöst. Nach der Methode von Ziegler[3]) wurde reine, wasserfreie flüssige Blausäure dargestellt und bei einer bestimmten, konstant gehaltenen Temperatur verdampft. Hara und Sinozaki haben bei ihren Versuchen dieselbe Arbeitsweise gewählt. Als Vorratsgefäß für die flüssige Blausäure diente ein 200 cm^3 fassender Schliffkolben aus Jenenser Glas, das besonders wenig Alkali abgab. In gewöhnlichem Glase wird die Blausäure nach kurzer Zeit unbrauchbar, da sie sich durch Polymerisation in eine braune, feste Masse (Azulmsäure) verwandelt. An dieses Blausäurevorratsgefäß *B* (vgl. Fig. 1) wurde nach Bodenstein und Pohl[4]) eine weitere Einrichtung angebracht, durch die die Regulierung des Gasstromes vereinfacht wurde. Durch einen schmalen, 35 mm langen Schliff stand das Vorratsgefäß *B* mit 3 nebeneinander geschalteten Capillaren verschiedener Länge (140, 200, 280 mm) in Verbindung. Durch diese 3 Capillaren, die einen inneren Durchmesser von 0,3 mm besaßen und sich durch je einen Hahn einzeln öffnen und schließen ließen, strömte das Blausäuregas in die Apparatur ein. Um mit einem genau bestimmten Mischungsverhältnis Blausäure: Luft zu arbeiten, war ein konstanter Strom von

[1]) Techn. Reports Tohoku Imp. University **5**, 71 (1925); **6**, 95 (1926).

[1]) Chem. Ztg. 1926. S. 761.
[2]) J. Gasbel. 1903, S. 563.
[3]) Berichte d. deutsch. Chem. Ges. **54**, 110 (1921).
[4]) Ztschr. Elektrochem. 1905, S. 373.

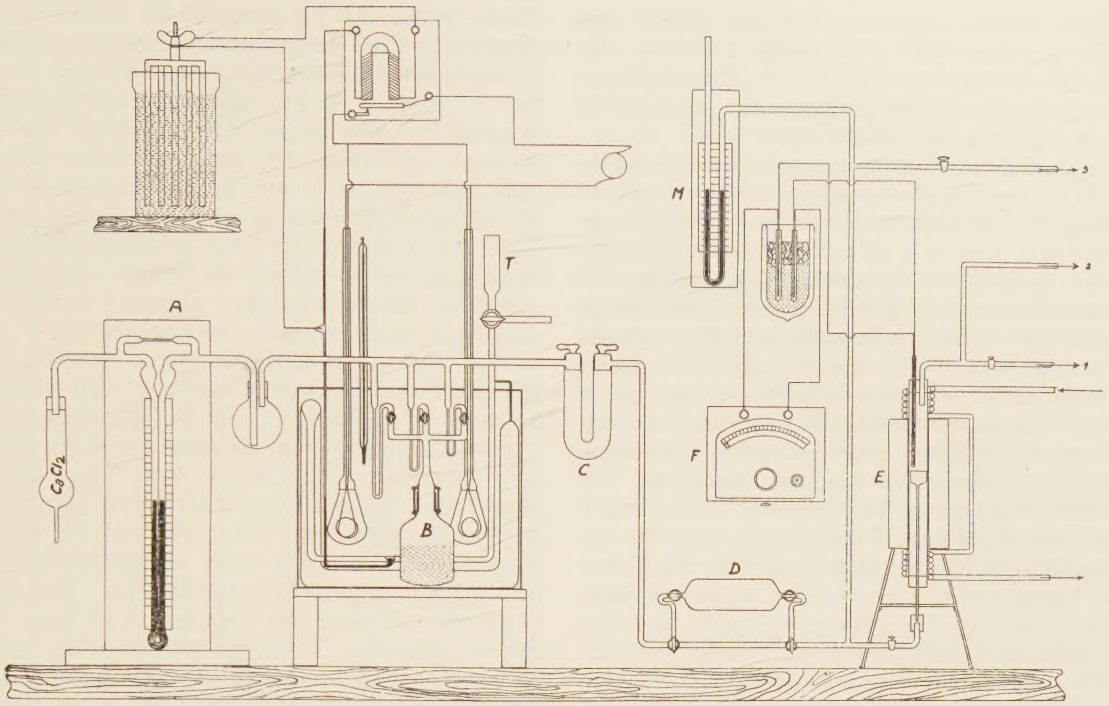

Fig. 1.

Blausäuregas erforderlich. Dieser wurde so erhalten, daß man das Vorratsgefäß *B* in einem Thermostaten auf einer bestimmten Temperatur hielt und dadurch den Blausäuredampfdruck auf einen bestimmten, konstanten Wert festlegte. Die Regulierung der ausströmenden Blausäuremenge konnte sowohl durch die Wahl einer der 3 Capillaren wie auch durch die jeweils gewählte Thermostatentemperatur erfolgen. Als Thermostat diente ein 35 l fassender, mit Asbestpappe isolierter Emailletopf, der so weit mit Wasser gefüllt wurde, daß auch die Capillaren des Gefäßes *B* vollständig bedeckt waren. Die Heizung der Thermostatenflüssigkeit besorgten 2 elektrische Glühlampen, die ein Schwachstromrelais ein- und ausschaltete. Dieses Relais betätigte ein mit Toluol gefüllter Thermoregulator durch einen Quecksilberkontakt und hielt so die Temperatur im Thermostaten zwischen 26 und 29° auf $\pm$ 0,02° C konstant.

Durch die Apparatur wurde durch eine Wasserstrahlpumpe, die an einer besonderen Überlaufvorrichtung hing, ein gleichmäßiger Luftstrom mit beliebiger Geschwindigkeit hindurchgesaugt. Dieser Luftstrom wurde durch Chlorcalcium getrocknet und passierte zuerst einen Strömungsmesser *A*, der als Sperrflüssigkeit Acetylentetrabromid enthielt und für Gasgeschwindigkeiten von 80 bis 1200 cm³/Minute geeicht war, dann ein leeres Sicherheitsgefäß, mischte sich nun mit dem aus den Capillaren austretenden Blausäuregas, durchstrich zur besseren Durchmischung ein mit Glaskugeln gefülltes *U*-Rohr *C* und gelangte entweder auf dem Umwege über das Gassammelrohr *D* oder direkt in den Kontaktofen *E*. Dieses Rohr *D*, dessen Volumen durch Auswägen mit Quecksilber genau ermittelt war, diente zur Probenahme, d. h. zur Kontrolle der Gaszusammensetzung. Hara und Sinozaki benutzten für diesen Zweck einen besonders konstruierten Quecksilber-Probenehmer, der bei kleinen Gasgeschwindigkeiten recht brauchbar ist, sich aber nicht eignet für größere Gasgeschwindigkeiten, wenn man, wie im vorliegenden Falle, das Gas durch die Apparatur saugt.

Der Kontaktofen war ein kleiner, elektrisch geheizter Widerstandsofen, d. h. ein Porzellanrohr von 32 cm Länge und 2 cm lichter Weite, das in der Mitte auf einem Streifen von 5 cm Breite eine Heizwicklung trug. Diese war deshalb nur so schmal, um ein vorzeitiges Erhitzen der Gase vor dem Kontakt zu vermeiden. Die aus dem Ofen herausragenden Enden des Porzellanrohrs wurden durch Bleischlangen gekühlt. Die jeweils gewünschte Kontakttemperatur wurde durch Regulierung der Heizstromstärke eingestellt und konstant gehalten. In das Kontaktrohr war von unten ein capillares Quarzrohr mit einer becherförmigen Erweiterung eingesetzt, in dem die oxydischen Kontaktsubstanzen 1 cm hoch aufgeschichtet waren. Bei Verwendung von Platin als Katalysator wurde ein Netz von 3600 Maschen pro cm² verwendet, das über den Rand eines Quarzbecherchens von 11 mm ∅ gespannt war, so daß für den Durchgang der Gase eine nutzbare Netzfläche von 1 cm² zur Verfügung stand. Die Temperatur am Kontakt wurde mit Hilfe eines Platin-Platinrhodium-Thermoelementes gemessen, das mit den Schmelzpunkten

von Zinn, Zink, Antimon, Kochsalz, Silber und Kupfer geeicht war. Die heiße Lötstelle des Thermoelementes war von einem dünnwandigen Quarzschutzrohr umgeben und stand in unmittelbarer Berührung mit dem Kontakt.

Die aus dem Ofen kommenden Reaktionsgase wurden in einer aus drei hintereinander geschalteten Zehnkugelrohren bestehenden Absorptionsapparatur aufgefangen, und zwar waren von dieser drei ganz gleiche Zweige nebeneinander angeordnet, die wechselweise benutzt wurden. Diese drei Zweige waren auf ganz gleichen Gaswiderstand abgestimmt. Der Zweig 2 (vgl. Fig. 1) war ein blinder Zweig für den Durchgang der Gase, solange die Temperatur oder die Zusammensetzung des Gasgemisches oder die Gasgeschwindigkeit noch nicht genau eingestellt war; ebenso diente er für den Durchgang der Gase nach Beendigung des Versuchs. Der Zweig 1 bildete die eigentliche Versuchsapparatur für die Absorption der Reaktionsgase während der eigentlichen Versuchszeit. Der Zweig 3 wurde zur nochmaligen Kontrolle der Zusammensetzung des Gasgemisches nach Beendigung eines jeden Versuchs benutzt. Die Zehnkugelrohre waren sämtlich mit ca. 2 n-Natronlauge gefüllt. Die in den Zehnkugelrohren nicht absorbierten Gasanteile gingen weiter durch eine mit schwefelsaurer Ferrosulfatlösung gefüllte Waschflasche zur Wasserstrahlpumpe.

Ausführung eines Versuchs.

Mit vorstehend beschriebener Apparatur wurden die Versuche in folgender Weise durchgeführt. Nach Einstellung einer bestimmten Thermostatentemperatur wurde der Kontaktofen auf etwa 500° angeheizt. Dann ließ man mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe einen gleichmäßigen Luftstrom durch die Apparatur streichen, und zwar so, daß er das Gassammelrohr *D* und die Absorptionsanordnung 2 passierte. Nun wurden entsprechend der Gasgeschwindigkeit und Thermostatentemperatur eine oder mehrere der drei Capillaren des Vorratsgefäßes *B* geöffnet, so daß Blausäuregas zum Kontakt strömte. Das Einsetzen der Oxydationsreaktion war sofort an dem Auftreten gelbbrauner Gase im ersten Zehnkugelrohr des Zweiges 2 sowie an dem plötzlichen, erheblichen Anstieg der Kontakttemperatur zu erkennen. Sobald für längere Zeit hindurch die Temperatur am Kontakt auf die gewünschte Höhe konstant einreguliert, also konstante Verhältnisse in der Apparatur eingetreten waren, wurden die Reaktionsgase ohne Änderung der Gasgeschwindigkeit eine bestimmte Zeit lang (in der Regel 15 Minuten) durch die Absorptionsanordnung 1 geleitet. Nach Ablauf der Versuchszeit wurden die Reaktionsgase wieder durch den blinden Zweig 2 geführt. Der Inhalt der drei Zehnkugelrohre wurde dann quantitativ in einen Meßkolben gespült und untersucht. War ein Versuch bei bestimmter Strömungsgeschwindigkeit und Konzentration des Eingangsgases beendet, so folgten gleich darauf die Versuche unter denselben Bedingungen, aber bei höheren Temperaturen. Die Zusammensetzung des Gasgemisches und ebenso die Gesamtmenge der für einen Versuch verwandten Blausäure wurde sowohl durch Analyse des Gasinhaltes der Pipette *D*, als auch durch direktes Auffangen der (nicht am Kontakt zerlegten) Gase in der Absorptionsapparatur 3 bestimmt. In den folgenden Tabellen sind nur diejenigen Versuche aufgenommen, bei denen die Bestimmung der angewandten Blausäuremenge nach den beiden Methoden übereinstimmende Werte lieferte.

Der Gehalt an Cyanwasserstoff in dem Gasgemisch *D* wurde dadurch ermittelt, daß ihr Inhalt durch einen Luftstrom in ein mit Natronlauge beschicktes Zehnkugelrohr getrieben und die gebundene Blausäure nach Liebig[1]) mit $^1/_{100}$ n-$AgNO_3$ unter Zusatz einiger Tropfen KJ titriert wurde. Da im vorliegenden Falle neben Stickoxyden die unzersetzt gebliebene Blausäure zu bestimmen war, so kam als Absorptionsmittel für das erste Zehnkugelrohr lediglich Natronlauge in Frage. Die beiden folgenden Zehnkugelrohre wurden gleichfalls mit NaOH beschickt, es hätte jedoch auch konz. Schwefelsäure oder saure Permanganatlösung benutzt werden können. Hara und Sinozaki verwendeten hinter der Natronlauge saure Permanganatlösung zur Absorption von eventuell auftretendem NO. Eigene Versuche ergaben, daß der weitaus größte Teil der Stickoxyde bereits im ersten Zehnkugelrohr festgehalten wurde und im Reaktionsgase NO nicht auftrat, denn die hinter das dritte Zehnkugelrohr geschaltete schwefelsaure Ferrosulfatlösung zeigte keine Farbänderung.

Zur Bestimmung der Stickoxyde und der Blausäure in dem Inhalt der Zehnkugelrohre der Absorptionsanordnung 1 wurde ein aliquoter Teil mit $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$ titriert, das entstandene Natrium-Silbercyanid durch Zusatz einer gleichen Silbermenge ausgefällt, abfiltriert, in einem Teil des Filtrates der Gesamtstickstoff nach Devarda bestimmt und hieraus nach Abzug der aus dem zugesetzten Silbernitrat stammenden Stickstoffmenge die Menge der oxydierten Blausäure berechnet. In einem andern Teile des Filtrates wurde das Nitrit nach Lunge[2]) durch Titration mit Permanganat bestimmt. Aus den so erhaltenen Werten für Gesamtstickstoff und Nitritstickstoff lassen sich die HCN-Anteile berechnen, die zu N_2O_3 und NO_2 oxydiert wurden.

Versuchsergebnisse.

I. Platinnetzkontakt.

A. Versuche mit Luft und mittleren Gasgeschwindigkeiten.

In der nachstehenden Tabelle der Versuchsergebnisse der Reihen mit wechselnden Gas-

[1]) Annalen 77, 102 (1851).
[2]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 10, 1075 (1877).

Tabelle 1.

% HCN im Gas	Gas cm³/ Min.	Temp.	Zusammens. d. Reaktionsgase				
			unzers. HCN	$N_2O_3 + NO_2$	N_2	N_2O_3	NO_2
5,9	163	450	60,1	38,9	1,0	10,9	28,0
5,9	163	500	1,3	70,2	28,5	41,0	29,2
5,9	163	600	0,2	84,0	15,8	55,4	28,6
5,9	163	700	0	87,5	12,5	59,9	27,6
5,9	163	800	0	72,3	27,7	44,5	27,8
5,9	163	900	0	31,6	68,4	2,2	29,4
5,8	222	450	61,2	37,8	1,0	12,4	25,4
5,8	222	500	1,8	71,2	27,0	46,6	24,6
5,8	222	600	0,6	84,6	14,8	58,6	26,0
5,8	222	700	0	88,5	11,5	63,3	25,2
5,8	222	800	0	73,0	27,0	48,1	24,9
5,8	222	900	0	32,5	67,5	7,2	25,3
6,1	340	450	66,7	32,1	1,2	8,0	24,1
6,1	340	500	3,1	72,3	24,6	48,4	23,9
6,1	340	600	0,7	84,8	14,5	59,6	25,2
6,1	340	700	0	91,0	9,0	67,2	23,8
6,1	340	800	0	79,4	20,6	54,9	24,5
6,1	340	900	0	33,1	66,9	9,5	23,6
6,3	454	450	78,3	20,2	1,5	0	20,2
6,3	454	500	4,0	74,5	21,5	51,5	23,0
6,3	454	600	0,3	85,1	14,6	61,4	23,7
6,3	454	700	0	91,3	8,7	67,2	24,1
6,3	454	800	0	80,2	19,8	56,4	23,8
6,3	454	900	0	34,0	66,0	10,0	24,0
5,9	508	450	81,9	17,4	0,7	0	17,4
5,9	508	500	3,9	70,3	25,8	45,2	25,1
5,9	508	600	0,2	86,0	13,8	61,4	24,6
5,9	508	700	0	92,1	7,9	68,0	24,1
5,9	508	800	0	81,1	18,9	55,4	25,7
5,9	508	900	0	35,7	64,3	9,9	25,8
6,1	610	450	87,1	11,8	1,1	0	11,8
6,1	610	500	4,0	62,2	33,8	38,6	23,6
6,1	610	600	0,1	88,1	11,8	64,1	24,0
6,1	610	700	0	95,3	4,7	71,5	23,8
6,1	610	800	0	84,2	15,8	60,7	23,5
6,1	610	900	0	36,6	63,4	12,4	24,2
6,0	729	450	89,0	9,6	1,4	0	9,6
6,0	729	500	15,8	45,5	38,7	22,1	23,4
6,0	729	600	0,1	89,2	10,7	64,9	24,3
6,0	729	700	0	94,0	6,0	69,4	24,6
6,0	729	800	0	84,6	15,4	60,8	23,8
6,0	729	900	0	36,9	63,1	12,4	24,5
5,9	803	450	92,0	7,5	0,5	0	7,5
5,9	803	500	53,7	28,3	18,0	6,3	22,0
5,9	803	600	0,1	88,7	11,2	65,4	23,2
5,9	803	700	0	94,2	5,8	70,3	23,9
5,9	803	800	0	85,4	14,6	61,0	24,4
5,9	803	900	0	37,7	62,3	14,0	23,7
5,8	1092	450	93,8	5,6	0,6	0	5,6
5,8	1092	500	86,4	9,2	4,4	0	9,2
5,8	1992	600	0,2	90,2	9,6	64,3	25,9
5,8	1092	700	0	94,9	5,1	70,7	24,2
5,8	1092	800	0	87,8	12,2	63,0	24,8
5,8	1092	900	0	39,8	60,2	15,9	23,9

geschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen ist in der ersten Spalte der Prozentgehalt an Cyanwasserstoff im Gasgemisch, in der zweiten Spalte die Gasgeschwindigkeit in cm³/min., in der dritten Spalte die Versuchstemperatur angegeben. Die Spalten 4 bis 8 ergeben die Zusammensetzung der Reaktionsgase, nämlich Spalte 4 den Anteil an unzersetzt durchgegangenen Cyanwasserstoff, Spalte 5 die Summe der gebildeten Stickoxyde ($N_2O_3 + NO_2$) und Spalte 6 den durch Zersetzung entstandenen freien Stickstoff. Spalte 7 und 8 weisen die Einzelbeträge an N_2O_3 und NO_2 der in Spalte 5 angegebenen Summe $N_2O_3 + NO_2$ nach, und zwar sind die Spalten 4 bis 8 ausgedrückt in Prozenten des eingebrachten Stickstoffs.

In der vorstehenden Tabelle sind die Versuchstemperaturen zwischen 450 und 900° und die Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 163 und 1092 cm³/min. variiert. Der Prozentgehalt des Gasgemisches wurde auf rund 6% gehalten. Die geringen Abweichungen im Prozentgehalt spielen, wie sich später noch zeigen wird, in bezug auf die Ausbeute an Stickoxyden keine merkliche Rolle. Es wäre aber außerordentlich zeitraubend gewesen, bei der großen Menge der durchgeschickten Gase die Gaszusammensetzung ganz genau einzustellen.

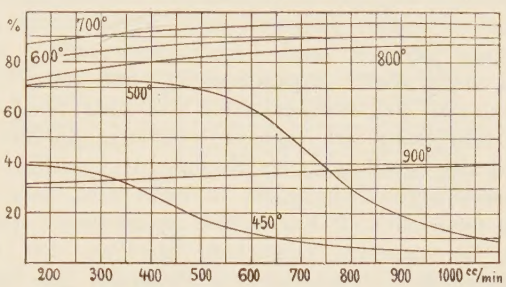

Fig. 2.

Besser noch als durch die Zahlen der Tabelle bringt das Kurvenblatt Fig. 2 die Veränderungen der wechselnden Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur auf die Ausbeute zur Anschauung.

Eine Vergrößerung der Strömungsgeschwindigkeit wirkt auf die Oxydation der Blausäure günstig, sobald Temperaturen von mehr als 600° verwendet werden; bei Temperaturen von 500° und 450° fallen die Ausbeuten an Stickoxyden mit höherer Gasgeschwindigkeit ab, es geht mehr und mehr unzersetzte Blausäure durch den Kontakt. Man muß also schließen, daß bei 450° die Reaktionsgeschwindigkeit noch so gering ist, daß bei jeder Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit auch die Menge des unzersetzt durchgehenden Gases zunimmt; bei 500° kann man schon die Strömungsgeschwindigkeit bis auf 500 cm³/min. vergrößern, ehe die Umsetzung nachläßt. Dagegen ist dann bei 600° die Reaktionsgeschwindigkeit völlig ausreichend, um die Umsetzung bis zu Geschwindigkeiten von 1000 cm³/min. auf derselben Höhe zu erhalten.

Daß die Kurven mit zunehmender Gasgeschwindigkeit noch etwas ansteigen, ist nur so zu erklären, daß eine andere Reaktion, die bei niederen Gasgeschwindigkeiten mehr hervortritt, hier etwas

nachläßt, und zwar ist das, wie die Tabelle zeigt, die Reaktion, die bis zum Stickstoff als Endprodukt führt.

Die höchste Ausbeute an Stickoxyden wurde bei 700° mit der größten verwendeten Gasgeschwindigkeit (1092 cm³/min.) mit 94,9 % erreicht.

Hara und Sinozaki haben mit einem 4 %igen Gase von 500° ab annähernd dieselben Ausbeuten und — wenn man ihre Werte umzeichnet — dieselbe Kurvenform erhalten, bei ihnen neigen sich allerdings bei hohen Gasgeschwindigkeiten die Kurven wieder ein wenig. Die von ihnen erreichten Maximalausbeuten lagen ebenfalls bei 700° und betrugen 95,0 bzw. 90,7 %. Abweichend von unsern Befunden ist nur ihre Kurve bei 900°, die außerordentlich hoch liegt und nicht, wie bei ihren anderen Kurven, schließlich abfällt. Der Anfang ihrer Kurven, d. h. die Verwendung kleiner Gasgeschwindigkeiten unter 250 cm³/min. macht es deutlich, daß bei zu langer Berührung der blausäurehaltigen Gase mit dem Kontakte die Oxydation über die Stickoxydbildung hinaus bis zum Stickstoff geht, wodurch die Ausbeuten geringer sind. Andrerseits müßte auch bei zu großen Gasgeschwindigkeiten, etwa über 1200 cm³ bei Temperaturen von über 600° eine Verminderung der Ausbeute eintreten, da hier die Zeit der Berührung des Kontaktes gegenüber der Reaktionsgeschwindigkeit zu klein wird. Das deuten tatsächlich die Kurven der japanischen Forscher an, bei unseren Versuchen dagegen, mit dem wesentlich dichtmaschigeren Platinnetz (sie hatten nur 1540 Maschen/cm³ gegen 3600 bei uns), wird dieser Abfall bis zu Geschwindigkeiten von 1092 cm³/min. noch nicht erreicht.

Auch von Zawadzki und Lichtenstein[1]) liegen einige Versuche über die Umsetzung des Cyanwasserstoffs bei verschiedenen Geschwindigkeiten vor. Zeichnet man ihre Zahlen graphisch auf, so ergeben sich Kurven mit ganz unregelmäßigem Verlaufe.

Bei Betrachtung der Tabelle 1 fällt nun auf, daß in der Spalte 6, in der die bis zum Stickstoff oxydierten Anteile eingetragen sind, die Stickstoffgehalte bei allen Geschwindigkeiten merkwürdig wechseln, und zwar sind bei 500° die Stickstoffgehalte außerordentlich groß, sie gehen dann herunter, sind immer bei 700° am geringsten und steigen nachher bei 800° und namentlich bei 900° wieder stark an. Diese Erscheinung wiederholt sich bei allen Versuchsreihen mit den verschiedenen Gasgeschwindigkeiten. Die Erklärung hierfür wird später bei der Besprechung der chemischen Umsetzungen gegeben werden.

Gruppiert man das Zahlenmaterial der Tabelle 1 in der Weise, daß man auf der Abszisse die Temperaturen aufträgt, so steigen die Kurven sämtlicher Geschwindigkeiten oberhalb 500° bis 600° schon fast zur Höhe der größten Ausbeuten an, die bei etwa 700° erreicht wird, dann fallen die Kurven bis zu 900° wieder sehr stark ab.

Die folgenden Versuchsreihen wurden ausgeführt mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit von 300 cm³/min. unter gleichzeitiger Veränderung des Prozentgehaltes des Gases an Cyanwasserstoff, dessen Menge von 2 bis 12 % variiert wurde. Die Versuchsergebnisse sind für das Temperaturgebiet von 450 bis 900° in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

% HCN im Gas	Gas cm³/ Min.	Temp.	Zusammens. d. Reaktionsgase				
			unzers. HCN	$N_2O_3 + NO_2$	N_2	N_2O_3	NO_2
2,1	298	450	12,4	62,9	24,7	18,6	44,3
2,1	298	500	1,7	68,1	30,2	22,9	45,2
2,1	298	600	0	76,3	23,7	32,4	43,9
2,1	298	700	0	84,1	15,9	39,1	45,0
2,1	298	800	0	69,5	30,5	24,7	44,8
2,1	298	900	0	31,7	68,3	0	31,7
4,0	303	450	26,8	53,2	20,0	13,1	40,1
4,0	303	500	2,0	69,0	29,0	29,3	39,7
4,0	303	600	0	83,7	16,3	44,3	39,4
4,0	303	700	0	88,5	11,5	49,6	38,9
4,0	303	800	0	74,3	25,7	34,0	40,3
4,0	303	900	0	32,9	67,1	0	32,9
6,2	297	450	47,3	34,5	18,2	12,2	22,3
6,2	297	500	3,0	71,7	25,3	49,8	21,9
6,2	297	600	0	85,6	14,4	62,6	23,0
6,2	297	700	0	91,0	9,0	69,2	21,8
6,2	297	800	0	76,7	23,3	54,1	22,6
6,2	297	900	0	32,2	67,8	9,1	23,1
8,1	304	450	72,2	23,9	3,9	8,6	15,3
8,1	304	500	8,3	46,6	45,1	30,6	16,0
8,1	304	600	0	79,7	20,3	63,5	16,2
8,1	304	700	0	84,0	16,0	68,3	15,7
8,1	304	800	0	65,2	34,8	49,1	16,1
8,1	504	900	0	25,6	74,4	10,4	15,2
10,0	301	450	98,0	0	2,0	0	0
10,0	301	500	84,1	14,8	1,1	3,0	11,8
10,0	301	600	0	63,2	36,8	51,0	12,2
10,0	301	700	0	68,9	31,1	56,5	12,4
10,0	301	800	0	41,3	58,7	29,7	11,6
10,0	301	900	0	15,5	84,5	4,5	11,0
11,9	306	450	99,0	0	1,0	0	0
11,9	306	500	94,2	4,0	1,8	0	4,0
11,9	306	600	0	31,3	68,7	25,2	6,1
11,9	306	700	0	36,4	63,6	30,7	5,7
11,9	306	800	0	21,7	78,3	15,7	6,0
11,9	306	900	0	8,3	91,7	2,9	5,4

Ein Blick auf die Tabelle zeigt ganz allgemein, daß bei niederen Blausäuregehalten ganz ähnliche Verhältnisse auftreten, wie wir sie schon aus den vorhergehenden Versuchen mit dem 6 %igen Gasgemisch kennen. Noch deutlicher wird das, wenn man die Zahlenwerte graphisch aufträgt (Fig. 3) und dieselbe mit den Kurven von Tafel 1 vergleicht. Erst bei höheren Blausäurekonzentrationen fallen die Ausbeuten erheblich ab, weil, wie sich später zeigen wird, der vorhandene Sauerstoff der

[1]) Roczniki Chemji 6, 833 (1926).

Luft in dem Gemisch zur völligen Oxydation immer weniger ausreicht. Auch in Tafel 2 zeigt sich, daß bei 450° die Ausbeute mit jeder Steigerung des Blausäuregehaltes abfällt; bei 500° beginnt der Abfall erst bei etwa 5% Blausäure. Dagegen zeigt sich auch hier wieder, daß bei 600° und namentlich bei 700° die Verhältnisse sich völlig ändern, insofern hier bis zu etwa 7% Blausäure im Gas die Ausbeuten noch etwas ansteigen und dann erst abfallen. Die 700°-Kurve erreicht das Maximum von 91% Umsetzung mit einem Gasgemisch, das etwas mehr als 6% Blausäure enthielt. Auch hier wieder liegen die Kurven der Versuche bei 800° und ganz besonders die bei 900° wesentlich unter denen von 600° und 700°. Die Ursache hierfür ergibt sich aus der Spalte 6 der Tabelle, die zeigt, daß die Reaktionen, die die Oxydation bis zum Stickstoff führen, bei den hohen

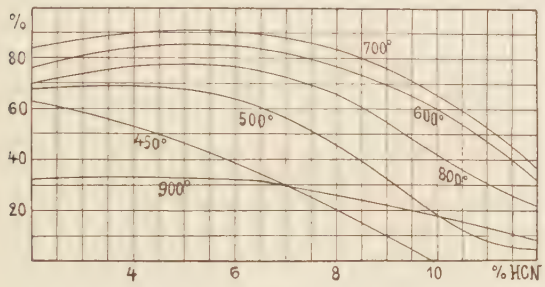

Fig. 3.

Temperaturen außerordentlich in den Vordergrund treten.

Unzersetzte Blausäure geht, wie Spalte 4 der Tabelle zeigt, nur bei Temperaturen von 450° und 500° durch den Kontakt, und zwar mit der Zunahme der Konzentration in stark ansteigender Menge, ein Zeichen dafür, daß bei diesen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit noch ungenügend ist. Bei 450° wird außerdem bei der angewandten Gasgeschwindigkeit die Gleichgewichtskonstanz noch nicht erreicht, da bei dieser Temperatur, wenigstens bis zu 8% HCN im Gas weniger freier Stickstoff auftritt, als bei 500°. Faßt man die Versuche mit 8% und 10% HCN für sich ins Auge, so fallen die Unterschiede der Versuche bei 500° direkt auf. Im ersteren Falle sind neben 8,3% unzersetzter Blausäure 45,1% Stickstoff, im anderen Falle 84,1% unzersetzter Blausäure neben 1,1% Stickstoff vorhanden. Dieser Unterschied hängt unmittelbar mit der Menge des im Luft-Blausäuregemisch vorhandenen Sauerstoffs zusammen. Rechnet man nämlich den Sauerstoffbedarf so aus, daß der Kohlenstoff zu Kohlensäure und der Stickstoff zu Stickstoffdioxyd verbrennt, so geht die Umsetzung nach der Gleichung

$$2\,HCN + 9\,O = 2\,NO_2 + 2\,CO_2 + H_2O$$

vor sich. Bei Verwendung eines 4%igen Gasgemisches müssen dann im Reaktionsgas noch 11,3% Sauerstoff, bei einem 6%igen Gase nur noch 6,3% und bei einem 8%igen Gase nur 1,17% Sauerstoff noch vorhanden sein. Bei einem 10%igen Gasgemische reicht also der zur Verfügung stehende Luftsauerstoff nicht mehr zur völligen Oxydation zu Stickstoffdioxyd aus. Die so berechneten Zahlen haben aber keine absolute Gültigkeit, da, wie nachher gezeigt wird, ein sehr großer Teil des Stickstoffs nicht zu NO_2, sondern nur zu N_2O_3 verbrennt, und da ja außerdem niemals eine hundertprozentige Umsetzung erreicht wird. Die Grenze, bis zu der der Luftsauerstoff noch ausreicht, wird also noch etwas über 8% liegen. Bei der katalytischen Ammoniakoxydation liegt diese Grenze etwas über 10%.

Gruppiert man die Werte wieder anders und zeichnet dieselben in ein Kurvenblatt ein, auf dessen Abszisse die Temperaturen aufgetragen sind, so

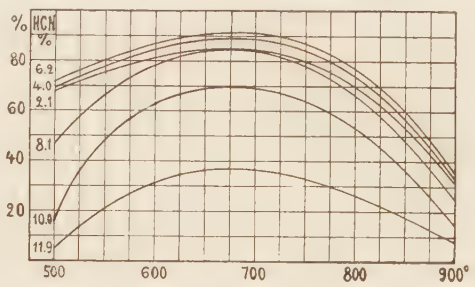

Fig. 4.

ergibt sich eine Kurvenschar der Gasgemische von 2 bis 8% Blausäure, die ziemlich nahe beieinanderliegen, die von mittleren Werten aufsteigen, bei etwa 700 ihr Maximum erreichen und dann wieder zu mittleren Werten abfallen; nur die Kurven mit dem 10- und 12%igen Gasgemische zeigen einen wesentlich flacheren Verlauf, weil hier die Verbrennung aus Sauerstoffmangel nicht mehr vollständig ist (Fig. 4). Der Abfall der Ausbeuten vom Maximum bei 700° aus, sowohl nach der Seite der tieferen, wie der höheren Temperatur, erklärt sich, wie Spalte 6 der Tabelle 2 zeigt, durch das Auftreten von Reaktionen, die freien Stickstoff liefern. Wie sich später noch zeigen wird, sind es aber in beiden Temperaturgebieten nicht die gleichen Reaktionen.

Auch von Hara und Sinozaki sind ähnliche Versuchsreihen mit Variation des Blausäuregehaltes im Gasgemisch von 2,5 bis 14,7% bei verschiedenen Temperaturen gemacht worden. Die Kurven nehmen fast genau denselben Verlauf, wie diejenigen von unseren Versuchen; das Maximum wurde ebenfalls bei 700° gefunden, und zwar bei einem 4%igen und einem 7,8%igen Gasgemische. Die Höchstausbeute an Stickoxyden erreichte allerdings nur 87%.

Bei den bisherigen graphischen Aufzeichnungen ist immer die Gesamtsumme der Stickoxyde ($N_2O_3 + NO_2$) berücksichtigt, es ist aber für

manche Zwecke sehr erwünscht zu wissen, in welchen Mengenverhältnissen N_2O_3 sich neben NO_2 bildet. Die letzten beiden Spalten der Tabellen geben die Mengen an Blausäure-Stickstoff an, die in die beiden Oxyde umgewandelt sind. In dem Kurvenblatt (Fig. 5) sind nun der besseren Übersichtlichkeit halber die Werte eingezeichnet, die bei der Umsetzung eines 6%igen Gasgemisches bei 729 cm³/min. Geschwindigkeit im Temperaturgebiet von 450 bis 900° erhalten wurden. Ein Blick auf die Fig. 5 zeigt, daß die Menge an N_2O_3 ebenfalls bis zum Maximum bei 700° zunimmt und dort 69,4% beträgt, während die NO_2-Menge sich zwischen 500 und 900° dauernd nur zwischen 23,4 und 24,6% bewegt, also fast immer die gleiche bleibt. Trägt man in dasselbe Kurvenblatt auch noch die Menge der durchgegangenen unzersetzten Blausäure ein, so sieht man, daß die-

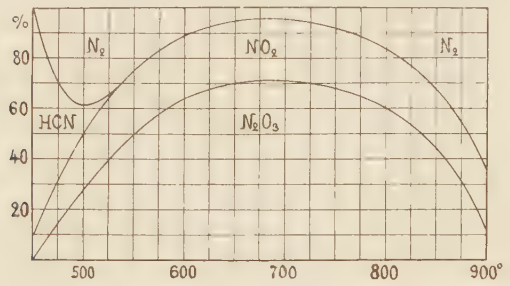

Fig. 5.

selbe bis zu etwa 550° vollständig aus den Reaktionsgasen verschwindet. Was oberhalb dieser Kurve und derjenigen von NO_2 liegt, also die Differenz zwischen den Beträgen von $NO_2 + N_2O_3$ bzw. $N_2O_3 + NO_2 + HCN$ und 100% ist freier Stickstoff. Die Beträge an freiem Stickstoff sind diesseits und jenseits des Maximums wesentlich größer als beim Maximum (700°) selbst; aber auch beim Maximum sind noch etwa 6% freier Stickstoff vorhanden. Man kann annehmen, daß, wie später noch näher erörtert werden wird, oberhalb des Maximums der Ausbeute die Oxydation mit zunehmender Temperatur über die Bildung von Stickoxyden hinaus bis zum Stickstoff fortschreitet, und zwar nach folgender Gleichung

$$2\,HCN + 5\,O = N_2 + 2\,CO_2 + H_2O + 317200.$$

Die großen Stickstoffmengen, die vor der Erreichung des Maximums auftreten, müssen aber auf eine andre Reaktion zurückzuführen sein. Neumann und Rose[1]) haben bei der katalytischen Ammoniakoxydation früher schon das gleiche Bild beobachtet und haben gezeigt, daß diese bei niederen Temperaturen auftretenden großen Stickstoffmengen auf eine sekundäre Umsetzung der frischgebildeten Stickoxyde mit dem noch in den Gasen vorhandenen Ammoniak zurückzuführen sind:

$$4\,NH_3 + 6\,NO = 5\,N_2 + 6\,H_2O + 431600\,cal,$$

auch bei der Blausäureoxydation tritt eine ganz ähnliche Reaktion ein, nämlich

$$4\,HCN + 10\,NO = 7\,N_2 + 4\,CO_2 + 2\,H_2O + 850000\,cal,$$

die freien Stickstoff liefert, worauf später noch zurückzukommen sein wird.

Bei den Versuchen wurden noch folgende Beobachtungen gemacht. In den Reaktionsgasen findet sich bis zu 600° C eine Spur Ammoniak, diese beträgt nur etwa 0,1% der angewandten Blausäuremenge und kann daher bei der Berechnung der Stickoxydausbeuten außer Betracht bleiben. Das Auftreten dieser kleinen Ammoniakmengen, die nur durch besondere Versuche nachweisbar sind, ist aber in theoretischer Hinsicht, d. h. in bezug auf die Aufklärung des Chemismus der Oxydation von Interesse und wird später im Zusammenhang mit anderen Erläuterungen besprochen werden. Das Auftreten dieser Ammoniakspuren ist auch schon von Wehrheim und von Hara und Sinozaki beobachtet worden.

Bisweilen beobachtet man auch an der Oberfläche des Absorptionsmittels weiße Nebel, ihre Menge ist sehr gering, sie treten aber nicht erst an der Berührungsfläche auf, sondern kommen schon aus dem Reaktionsrohr. Sie ließen sich mit einem mit Glaswolle fest vollgestopften Glasrohre restlos abfiltrieren. Sie bestanden aus Dämpfen von Salpeter- und salpetriger Säure. Sie sind auch von Hara und Sinozaki beobachtet worden. Diese Nebel erscheinen aber nur manchmal unter bestimmten Bedingungen, sie konnten nicht experimentell erzwungen werden. Offenbar spielt hierbei das Wasser eine Rolle, denn die japanischen Forscher geben an, daß über konzentrierter Schwefelsäure, konzentrierter Natronlauge, konzentrierter Chlorcalciumlösung diese weißen Nebel nicht auftreten.

B. Versuche mit mehreren Platinnetzen, hohen Gasgeschwindigkeiten und reinem Sauerstoff.

In letzter Zeit ist man bei der katalytischen Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure in der Technik vielfach dazu übergegangen, an Stelle von Luft eine an Sauerstoff angereicherte Luft bei wesentlich größeren Gasgeschwindigkeiten anzuwenden.

Andrerseits hat man auch neuerdings in der Praxis versucht, höhere Drucke zu verwenden, da hierbei die Ausbeute in der Volumeneinheit erheblich heraufgesetzt wird[1]).

Im folgenden sind nun einige Versuche ausgeführt worden, um auch die Blausäureoxydation bei höheren Gasgeschwindigkeiten in reinem Sauerstoff zu studieren. Von Druckversuchen mußte

[1]) Ztschr. angew. Chem. **33**, 41 (1920).

[1]) Chem. Met. Eng. **35**, 474 (1928).

bei Blausäure aus den früher erwähnten Gründen abgesehen werden.

Wollte man bei den bisher benutzten Apparatureinrichtungen die Gasgeschwindigkeit stark erhöhen, so würde es sehr große Schwierigkeiten gemacht haben, eine völlige Absorption der Reaktionsprodukte zu erzielen; es wurden deshalb zur Vermeidung dieses Übelstandes die Gasgeschwindigkeiten in der bisherigen Größenordnung beibehalten, dagegen wurde die Kontaktfläche des Netzes nur 10 mm² groß gemacht, d. h. auf $^1/_{10}$ verkleinert, so daß also auf die Flächeneinheit des Kontaktes die 10fachen Strömungsgeschwindigkeiten angewandt werden konnten.

Die Verwendung von Sauerstoff bedingte einige weitere Vorsichtsmaßregeln, da selbst bei Mischungen mit wenig Blausäure unerwartete Explosionen eintraten. Durch Zwischenschaltung dreier feinporiger Glasfilter von Schott vor den Kontaktofen konnten die Explosionen verhindert werden.

Tabelle 3
(ein Platinnetz).

% HCN im Gas	Gas cm³/ Min.	Temp.	Zusammens. d. Reaktionsgase				
			unzers. HCN	$N_2O_3 + NO_2$	N_2	N_2O_3	NO_2
6,3	4085	600	42,3	51,0	6,7	3,7	47,3
6,3	4085	700	27,0	56,1	16,9	6,3	49,8
6,3	4085	800	15,5	54,4	30,1	5,8	48,6
6,3	4085	900	7,0	49,2	43,8	5,2	44,0
6,3	4085	1000	0,9	42,0	57,1	2,1	39,9

Tabelle 4
(zwei Platinnetze).

% HCN im Gas	Gas cm³/ Min.	Temp.	Zusammens. d. Reaktionsgase				
			unzers. HCN	$N_2O_3 + NO_2$	N_2	N_2O_3	NO_2
4,7	3900	600	6,4	88,2	5,4	59,7	28,5
4,7	3900	700	2,1	96,0	1,9	67,9	28,1
4,7	3900	800	1,3	89,0	9,7	61,3	27,7
4,7	3900	900	0,6	73,5	25,9	45,2	28,3
4,7	3900	1000	0,2	54,2	45,6	26,2	28,0
6,3	6100	600	10,0	86,4	3,6	61,3	25,1
6,3	6100	700	4,1	93,0	2,9	68,3	24,7
6,3	6100	800	1,6	86,1	12,3	62,1	24,0
6,3	6100	900	0,8	73,9	25,3	48,6	25,3
6,3	6100	1000	0,4	57,6	42,0	32,6	25,0
5,4	7950	600	14,2	80,3	5,5	58,1	22,2
5,4	7950	700	7,0	88,6	4,4	66,7	21,9
5,4	7950	800	3,2	84,5	12,3	62,9	21,6
5,4	7950	900	1,1	74,8	24,1	52,8	22,0
5,4	7950	1000	0,7	61,3	38,0	39,5	21,8
6,0	9080	600	18,3	76,5	5,2	56,1	20,4
6,0	9080	700	10,0	85,7	4,3	65,8	19,9
6,0	9080	800	4,5	83,6	11,9	64,1	19,5
6,0	9080	900	1,6	76,2	22,2	56,1	20.1
6,0	9080	1000	0,9	66,0	33,1	46,0	20,0
5,6	11700	600	20,8	74,5	4,7	56,1	18,4
5,6	11700	700	15,3	82,1	2,6	64,1	18,0
5,6	11700	800	8,7	80,9	10,4	63,3	17,6
5,6	11700	900	5,6	77,2	17,2	59,1	18,1
5,6	11700	1000	1,9	70,1	28,0	52,2	17,9

Tabelle 5
(vier Platinnetze).

% HCN im Gas	Gas cm³/ Min.	Temp.	Zusammens. d. Reaktionsgase				
			unzers. HCN	$N_2O_3 + NO_2$	N_2	N_2O_3	NO_2
9,1	4000	600	0,8	80,0	19,2	24,7	55,3
9,1	4000	700	0,6	87,2	12,2	33,5	53,7
9,1	4000	800	0,4	86,1	13,5	32,1	54,0
9,1	4000	900	0,1	78,8	21,1	23,0	55,8
9,1	4000	1000	0,0	67,9	32,1	12,8	55,1
7,2	5920	600	2,5	82,8	14,7	32,6	50,2
7,2	5920	700	1,2	88,2	10,6	40,1	48,1
7,2	5920	800	0,7	87,1	12,2	35,8	51,3
7,2	5920	900	0,2	81,4	18,4	31,3	50,1
7,2	5920	1000	0,0	73,0	27,0	23,3	49,7
6,9	8040	600	5,8	84,0	10,2	35,6	48,4
6,9	8040	700	2,5	89,9	7,6	42,7	47,2
6,9	8040	800	1,2	88,3	10,5	40,7	47,6
6,9	8040	900	0,7	85,0	14,3	36,5	48,5
6,9	8040	1000	0,3	78,1	21,6	30,2	47,9
6,5	9760	600	8,6	85,2	6,2	43,2	42,0
6,5	9760	700	3,8	91,0	5,2	48,3	42,0
6,5	9760	800	1,7	89,8	8,5	48,0	41,8
6,5	9760	900	0,9	88,0	11,1	45,7	42,3
6,5	9760	1000	0,4	82,7	16,9	40,6	42,1
6,7	11500	600	11.2	87,0	1,8	47,3	39,7
6,7	11500	700	6,0	92,1	1,9	52,1	40,0
6,7	11500	800	3,0	91,0	6,0	51,7	39,3
6,7	11500	900	1,2	89,7	9,1	49,1	40,6
6,7	11500	1000	0,5	87,5	12,0	47,4	40,1

Es wurden Versuche durchgeführt mit einem Platinnetz (3600 Maschen/cm²) und 4 l Gas in der Minute, bei 600 bis 1000°, ferner mit 2 Platinnetzen bei denselben Temperaturen mit 4 bis 12 l Gasgeschwindigkeit, und schließlich mit 4 Platinnetzen mit 4 bis $11^1/_2$ l Gasdurchgang. Die Konzentration an Blausäure schwankte um $6^0/_0$ herum. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Man sieht sofort, daß bei Verwendung von einem Platinnetz durch die Vergrößerung der Durchströmungsgeschwindigkeit die Ausbeute an Stickoxyden fast auf die Hälfte heruntersinkt, und zwar wird, auch bei sämtlichen anderen Versuchen, die Ausbeute mit zunehmender Temperatur etwas geringer. Bei allen Versuchen aber liegt wieder das Maximum bei 700°. Trägt man die Ergebnisse graphisch auf, wie das im Kurvenblatt (Fig. 6)

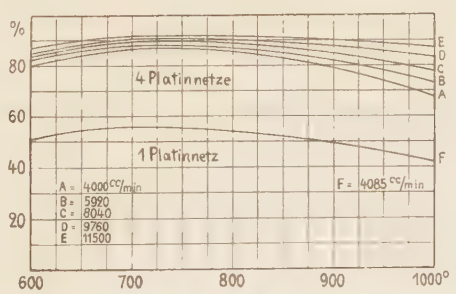

Fig. 6.

für die Versuche mit einem Platinnetz und den 4 Platinnetzen geschehen ist, so beobachtet man zunächst, daß bei den größeren Gasgeschwindigkeiten der Abfall auf der Seite der hohen Temperaturen wesentlich geringer ist als bei den früheren Versuchen. Bei dem Versuch mit einem Netz gehen bei der großen Gasgeschwindigkeit beträchtliche Mengen unzersetzter Blausäure durch den Kontakt; ähnliches zeigt sich dann auch noch bei Verwendung von 2 Netzen mit steigender Gasgeschwindigkeit, bei 4 Netzen dagegen ist die unzersetzte Menge an Blausäure in den Reaktionsgasen bei 4 bis 6 l Durchgang äußerst gering, sie steigt aber bis zu doppelten Geschwindigkeiten auch wieder etwas an. Wie aus der Gestalt der Kurven hervorgeht, wirken sich die hohen Gasgeschwindigkeiten auf alle Fälle in der Richtung aus, daß die Verbrennung zu freiem Stickstoff mehr und mehr hintangehalten wird. Bei den Kurven der Versuche mit 2 Platinnetzen (die nicht mit eingezeichnet sind), überschneiden sich bei etwa 870° die Kurven aller Geschwindigkeiten von 4 bis 12 l und geben dabei sämtlich die Ausbeute von etwa 80%.

Die Versuche mit den 4 Platinnetzen zeigen also, daß man auch bei sehr großen Gasgeschwindigkeiten und bei Verwendung von Sauerstoff noch außerordentlich gute Umsetzungen ($87^1/_2$ bis 92%) erhält, wenn man die Kontaktmaße entsprechend wählt. Dieser Erfolg kommt offenbar dadurch zustande, daß bei einem Netze bei den großen Gasgeschwindigkeiten eine bestimmte Menge Gas durch die Maschen des Netzes hindurchgeht und entweder nicht auf die nötige Temperatur kommt oder die Drahtoberfläche nicht berührt. Die 4fache Netzschicht wirkt dagegen wie eine längere Kontaktschicht.

2. Oxydische Kontaktsubstanzen.

Ebenso wie früher bei unsern Versuchen der Ammoniak-Oxydation wurden auch jetzt außer Platinnetz noch einige oxydische Kontaktsubstanzen wie Eisenoxyd, Eisenoxyd mit Wismut, Eisenoxyd mit Alkali, Kupferoxyd und Nickeloxyd auf ihre Wirksamkeit geprüft.

Die Herstellung der Kontaktmassen erfolgt im allgemeinen in der Weise, daß aus Ferrinitratlösung mit Ammoniak Eisenhydroxyd ausgefällt und gut ausgewaschen, abfiltriert und schwach getrocknet wurde, woraus dann kleine, ein paar Millimeter große Kügelchen geformt wurden, die nach weiterem Trocknen als Kontaktsubstanz in ein Quarzbecherchen von 1 cm² Querschnitt gebracht und 1 cm hoch aufgeschichtet wurden. Bei den gemischten Katalysatoren wurde das Wismutoxyd bzw. Alkali dem feuchten Eisenhydroxyd beigemischt. Für die Herstellung von Kupferoxyd und Nickeloxyd wurde Drahtnetz im Sauerstoffstrom in die entsprechenden Oxyde verwandelt.

A. Reines Eisenoxyd.

Zunächst wurden Versuche mit reinem Eisenoxyd durchgeführt. Die Versuchstemperatur wurde zwischen 500 und 1000°, die Gasgeschwindigkeit von 300 bis etwa 1000 cm³ Min. variiert, der Blausäuregehalt im Gase betrug 5,1 bis 5,9%. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.
(Reines Eisenoxyd.)

% HCN im Gas	Gas cm³ Min.	Temp.	Zusammens. d. Reaktionsgase				
			unzers. HCN	N_2O_3 + NO_2	N_2	N_2O_3	NO_2
5,9	338	500	4,9	37,3	57,8	13,9	23,4
5,9	338	600	0,7	52,4	46,9	28,5	23,9
5,9	338	700	0	56,6	43,4	34,0	22,6
5,9	338	800	0	60,1	39,9	36,0	24,1
5,9	338	900	0	62,5	37,5	39,5	23,0
5,9	338	1000	0	58,4	41,6	35,6	22,8
5,7	548	500	5,4	41,8	52,8	16,1	25,7
5,7	548	600	0,9	55,6	43,5	29,3	26,3
5,7	548	700	0	63,8	36,2	36,8	27,0
5,7	548	800	0	67,3	32,7	41,9	25,4
5,7	548	900	0	69,5	30,5	42,3	27,2
5,7	548	1000	0	64,2	35,8	38,7	26,5
5,1	757	550	4,3	56,0	39,7	25,0	31,0
5,1	757	600	2,1	64,4	33,5	32,2	32,2
5,1	757	700	0	72,7	27,3	41,8	30,9
5,1	757	800	0	78,1	21,9	46,7	31,4
5,1	757	900	0	80,3	19,7	49,8	30,5
5,1	757	1000	0	77,4	22,6	46,4	31,0
5,1	969	550	0,3	57,5	33,2	26,9	30,6
5,1	969	600	3,8	72,9	23,3	41,5	31,4
5,1	969	700	0	79,0	21,0	48,1	30,9
5,1	969	800	0	84,2	15,8	52,2	32,0
5,1	969	900	0	85,4	14,6	53,7	31,7
5,1	969	1000	0	82,3	17,7	51,0	31,3

Wie ein Blick auf die Tabelle und die Fig. 7 zeigt, liegt bei Verwendung von Eisenoxyd als Katalysator das Temperaturoptimum der Umsetzung höher als beim Platin, nämlich bei 900°, außer-

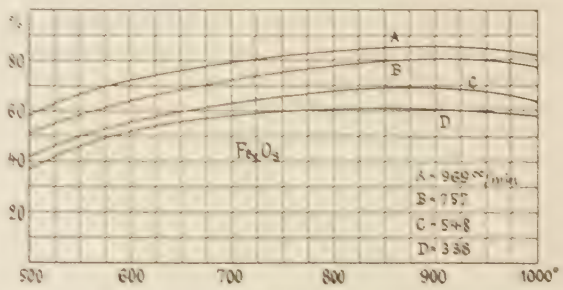

Fig. 7.

dem erreichen die Ausbeuten auch nicht ganz die Höhe, wie bei Verwendung von Platin als Kontaktsubstanz; es wiederholen sich also hier fast die gleichen Erscheinungen, die wir früher bei der Ammoniakoxydation festgestellt haben. Beim Ammoniak wurden mit Platin bei 500° 95,7%, mit Eisenoxyd bei 670° 87% oxydiert, bei der

Blausäureoxydation mit Platin bei 700° 95%, mit Eisenoxyd bei 900° bestenfalls 85,4%.

Auffällig ist bei den Versuchen am Eisenoxydkontakt, daß schon bei niedrigen Temperaturen um 500° herum die Umsetzung gleichmäßiger und besser einsetzt, als am Platin.

Hara und Sinozaki haben auch eine Anzahl Versuche mit Eisenoxyd als Katalysator angestellt, sie haben aber damit (auch wenn der Katalysator durch Erhitzen in 30%igem HCN-Gemisch „aktiviert" worden war) nur sehr schwankende Resultate erhalten. Sie finden das Maximum der Umsetzung merkwürdigerweise bei 700°, während darüber hinaus die Ausbeuten rapid herunterfallen. Ihre beste Umsetzung betrug nur 77,5%.

Trägt man, ähnlich wie das in dem Diagramm, Fig. 5, geschehen ist, unsre Ausbeuten an NO_2 und N_2O_3 der letzten beiden Spalten für sich auf, so beobachtet man, daß auch hier der Gehalt an NO_2 in den Gasen nicht sehr schwankt und sich nur in den Grenzen von etwa 23 bis 31% bewegt. Mit Zunahme der Gesamtmenge an Stickoxyden mit steigender Temperatur steigt also in der Hauptsache der Gehalt an N_2O_3 an. Das Gebiet der unzersetzten Blausäure im Diagramm schrumpft beim Eisenoxyd, wie sofort aus der Spalte 4 der Tabelle zu erkennen ist, außerordentlich zusammen.

Tabelle 7.

(Eisenoxyd mit 5% Wismutoxyd.)

% HCN im Gas	Gas cm³/Min.	Temp.	Zusammens. d. Reaktionsgase: unzers. HCN	$N_2O_3 + NO_2$	N_2	N_2O_3	NO_2
6,0	333	500	8,9	55,3	35,8	31,5	23,8
6,0	333	600	1,4	75,4	23,2	51,4	24,0
6,0	333	700	0	84,6	15,4	61,7	22,9
6,0	333	800	0	79,9	20,1	56,2	23,7
6,0	333	900	0	71,2	28,8	47,7	23,5
6,0	333	1000	0	59,7	40,3	35,6	24,1
5,9	550	500	4,1	57,0	39,0	33,2	23,8
5,9	550	600	0,2	78,3	21,5	53,9	24,4
5,9	550	700	0	87,9	12,1	62,9	25,0
5,9	550	800	0	86,4	13,6	61,7	24,7
5,9	550	900	0	78,2	21,8	52,9	25,3
5,9	550	1000	0	67,2	32,8	42,3	24,9
6,2	776	500	6,5	60,4	33,1	37,5	22,9
6,2	776	600	0,3	82,3	17,4	59,2	23,1
6,2	776	700	0	88,6	11,4	65,8	22,8
6,2	776	800	0	87,0	13,0	64,4	22,6
6,2	776	900	0	80,4	19,6	57,4	23,0
6,2	776	1000	0	70,6	29,4	48,3	22,3
6,1	985	500	7,4	63,5	29,1	40,5	23,0
6,1	985	600	0,6	81,6	17,8	57,4	24,2
6,1	985	700	0	90,8	9,2	67,1	23,7
6,1	985	800	0	86,4	13,2	62,3	24,5
6,1	985	900	0	81,3	18,7	57,2	24,1
6,1	985	1000	0	71,2	28,8	47,9	23,3

B. Eisenoxyd mit Wismutoxyd.

Nach dem DRP. 283824 der Bad. Anilin- und Sodafabrik kann die Wirksamkeit des Eisenoxydkatalysators bei der Ammoniakoxydation durch Beimengung von 3 bis 4% Wismutoxyd wesentlich gesteigert werden. Neumann und Rose haben diese Angabe durchaus bestätigen können; es wurden mit diesem Mischkatalysator fast 95% Umsatz erreicht, und zwar schon bei 550 bis 600°, gegen 700° beim Eisenoxyd. Es war deshalb naheliegend, diesen ausgezeichneten Mischkatalysator auch für die Blausäureoxydation zu verwenden. Die Ergebnisse dieser Versuche finden sich in Tabelle 7.

Die Versuche, in ganz gleicher Weise angestellt wie beim Eisenoxyd, sind graphisch in der Fig. 8 eingezeichnet. Der Unterschied gegen das reine Eisenoxyd (Tabelle 6) fällt sofort auf. Das Optimum, das beim Eisenoxyd bei etwa 900° liegt, wird bei dem Mischkatalysator bei allen Gasgeschwindigkeiten schon bei 700° angetroffen und außerdem erreicht das Maximum der Ausbeute bei der größten Gasgeschwindigkeit von annähernd 1000 cm³/Min. beim Mischkatalysator 90,8% gegenüber 85,4% beim Eisenoxyd. Daß der Mischkatalysator wesentlich besser katalysiert, zeigt sich schon dadurch, daß die Ausbeuten schon bei 500° höhere sind, als wie beim Eisenoxyd, namentlich aber auch dadurch, daß die vier Kurven der wechselnden Gasgeschwindigkeit von 300 bis 1000 cm³ beim Mischkatalysator so eng beieinanderliegen, d. h., daß die Gasgeschwindigkeit hier nur einen relativ geringen Einfluß ausübt.

Das mit Wismutoxyd versetzte Eisenoxyd ist also auch für die Blausäureoxydation ein ausgezeichneter Katalysator, der an die Wirksamkeit des Platins fast heranreicht.

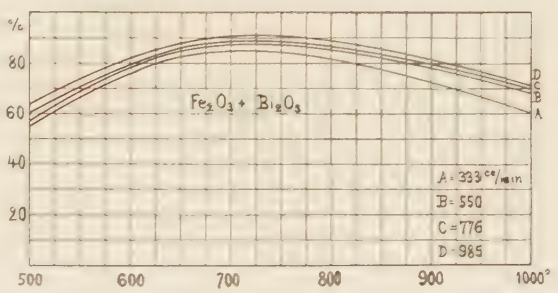

Fig. 8.

Hara und Sinozaki[1]) haben auch Versuche mit Mischungen von Eisenoxyd und Wismutoxyd mit verschiedenen Gehalten an Bi_2O_3 ausgeführt, sie finden mit der 5%igen Mischung bei 700° maximal 88,5% Umsetzung, mit einer 15%igen Mischung bei 700° sogar 92,4%, allerdings mit einem etwas ärmeren Gasgemisch. Auffällig ist in ihrer graphischen Wiedergabe, daß die Ausbeute hinter dem bei etwa 650° liegenden Maximum stark herunterfällt, so daß bei 800° nur noch

[1]) Technol. Reports Tohoku Imp. Univ. 6, 95 (1926).

16% Umsetzung verzeichnet wurden. Diese Beobachtungen müssen, ebenso wie die früheren am Eisenoxyd, ein Irrtum sein. Meine Kurven verlaufen noch bis zu 1000° ganz regelmäßig weiter.

Für die ausgezeichnete Wirkung des Wismutoxyds als Katalysator haben wir bis jetzt keine sichere Erklärung gefunden. Merkwürdig ist jedoch, daß bei den Versuchen von Moureu Dufraisse und Badoche[1]) über die Autoxydation und antioxygene Wirkung von Arsen, Antimon und Wismut auf organische Substanzen, das Wismutoxyd sich als „oxydationshemmend" erwies. Auch in unserem Falle werden durch den Wismutzusatz bessere Ausbeuten erzielt, weil die vollständige Oxydation bis zum Stickstoff durch das Wismutoxyd gehemmt wird.

C. Eisenoxyd und Alkali.

K. A. Hofmann[2]) hat Versuche über die Wirkung alkalischer Oberflächen bei der Oxydation von Ammoniak angestellt und hat gezeigt, daß man Ammoniak bei verhältnismäßig niederen Temperaturen (unterhalb 310°) mit Natronkalk in Nitrit und Nitrat überführen kann, wenn man dem Natronkalk geringe Mengen von Aktivatoren wie Nickeloxyd, Kupferoxyd, Mangandioxyd, Silber usw. zusetzt. Dabei vollzieht sich die Umsetzung zwischen Ammoniak und Sauerstoff nur an der adsorbierenden Oberfläche, jedoch nicht im Gasraum.

Tabelle 8.

(Eisenoxyd mit 10% K_2O.)

% HCN im Gas	Gas cm³/Min.	Temp.	Zusammens. d. Reaktionsgase				
			unzers. HCN	$N_2O_3 + NO_2$	N_2	N_2O_3	NO_2
5,0	326	550	0	32,1	67,9	20,1	12,0
5,0	326	600	0	43,5	56,5	32,1	11,4
5,0	326	700	0	50,6	49,4	39,9	10,7
5,0	326	800	0	57,6	42,4	45,5	12,1
5,0	326	900	0	58,0	42,0	46,8	11,2
5,0	326	1000	0	49,2	50,8	38,7	10,5
5,1	540	550	0,3	40,4	59,3	30,2	10,2
5,1	540	600	0	46,1	53,9	35,3	10,8
5,1	540	700	0	57,2	42,8	45,8	11,4
5,1	540	800	0	61,5	38,5	50,9	10,6
5,1	540	900	0	62,2	37,8	50,3	11,9
5,1	540	1000	0	56,4	43,6	46,1	10,3
4,7	747	550	0,4	50,4	49,2	38,2	12,2
4,7	747	600	0	58,7	41,3	46,8	11,9
4,7	747	700	0	63,3	36,7	52,3	11,0
4,7	747	800	0	65,1	34,9	54,4	10,7
4,7	747	900	0	65,9	34,1	53,8	12,1
4,7	747	1000	0	61,6	38,4	50,4	11,2
4,9	965	550	0,7	55,6	43,7	43,2	12,4
4,9	965	600	0	62,7	37,3	50,6	12,1
4,9	965	700	0	66,3	33,7	55,4	10,9
4,9	965	800	0	70,5	29,5	59,0	11,5
4,9	965	900	0	71,3	28,7	60,6	10,7
4,9	965	1000	0	67,8	32,2	56,2	11,6

[1]) Compt. rend. **187**, 917, 1092 (1928).
[2]) Ber. **60**, 1190 (1927).

Es wurden mit einer solchen Kontaktmasse, bestehend aus Eisenoxyd mit 10% Kaliumoxyd, auch einige Versuchsreihen in derselben Weise wie mit den andern Kontaktsubstanzen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle Nr. 8 zusammengestellt.

Bei Betrachtung der Tabelle fällt auf, daß bei diesen Versuchen die Menge des unzersetzt durchgehenden Blausäuregases außerordentlich gering geworden, bzw. von 600° ab bereits völlig verschwunden ist. Die Gesamtausbeuten an Stickoxyden nehmen bei den verschiedenen Temperaturen einen ähnlichen Verlauf wie diejenigen mit reinem Eisenoxyd, das Optimum liegt ebenfalls bei 900°, die Stickoxydausbeuten sind aber im allgemeinen um 10% schlechter, als bei reinem Eisenoxyd. Eine weitere spezifische Wirkung des Alkalis gibt sich dadurch zu erkennen, daß die Anteile an N_2O_3 gegenüber der Menge von NO_2 in den Reaktionsgasen stark anwachsen; die NO_2-Menge beträgt weniger als die Hälfte wie bei den früheren Versuchen. Nach Beendigung der Versuche wurde die Kontaktmasse auf einen eventuellen Cyangehalt untersucht, es wurde aber nur 0,1% gefunden, das bedeutet, das die eingeführte Blausäure nicht zuerst vom Alkali gebunden wird, sondern daß sie auch von dem alkalisierten Eisenkatalysator genau so zerlegt wird, wie an jedem anderen Katalysator.

D. Kupferoxyd und Nickeloxyd.

Da bei den Hofmannschen Versuchen dem Natronkalk Nickeloxyd bzw. Kupferoxyd usw. als Aktivatoren zugesetzt wurden, so haben wir noch einige Versuchsreihen mit den genannten Oxyden angestellt, deren Ergebnisse in der nachstehenden Tabelle 9 und 10 wiedergegeben sind.

Ein Überblick über beide Tabellen zeigt, daß Kupferoxyd und Nickeloxyd ganz anders wirken als wie Eisenoxyd und Eisenoxyd mit Zusätzen. Was auffällt, ist weniger, daß die Absoluthöhen der Ausbeuten bei Kupferoxyd nicht über 46%, bei Nickeloxyd nicht über 57% hinausgehen, als vielmehr, daß diese beiden Kontaktsubstanzen die Reaktionen, die zur Verbrennung der Blausäure bis zum Stickstoff führen, stark begünstigen. Bei der graphischen Aufzeichnung der mit Kupferoxyd erhaltenen Resultate sieht man, daß die Ausbeuten mit steigender Temperatur von etwa 30% ab bis zu etwa 43% (bei 900°) geradlinig ansteigen und daß dabei die Variation der Gasgeschwindigkeit von nur sehr geringem Einfluß ist. Etwas anders sieht der Kurvenverlauf beim Nickeloxyd aus. Hier steigen die Ausbeuten von etwa 30% bei 600° ebenfalls gradlinig bis zu 900° an, fallen dann aber etwas ab. Beim Nickeloxyd wird, wie die Versuchsreihe mit einer Gasgeschwindigkeit von 725 cm³/Min. zeigt, mit größeren Gasgeschwindigkeiten eine merkliche Steigerung der Ausbeute erreicht.

Tabelle 9.
(Kupferoxyd.)

% HCN im Gas	Gas cm³/ Min.	Temp.	Zusammens. d. Reaktionsgase				
			unzers. HCN	N_2O_3 $+NO_2$	N_2	N_2O_3	NO_2
9,0	341	400	1,7	30,4	67,9	16,6	13,8
9,0	341	500	0,2	31,6	68,2	17,5	14,1
9,0	341	600	0	32,2	67,8	18,2	14,0
9,0	341	700	0	34,0	66,0	20,5	13,5
9,0	341	800	0	37,0	63,0	23,1	13,9
9,0	341	900	0	38,9	61,1	24,5	14,4
8,0	544	350	2,4	26,6	71,0	10,4	16,2
8,0	544	500	0,1	30,9	69,0	15,3	15,6
8,0	544	600	0	33,5	66,5	17,6	15,9
8,0	544	700	0	34,4	65,6	18,1	16,3
8,0	544	800	9	38,9	61,6	22,9	16,0
8,0	544	900	0	40,7	59,3	25,0	15,7
9,2	745	400	98,0	1,4	0,6	0	1,4
9,2	745	500	0,6	32,6	66,8	19,4	13,2
9,2	745	600	0	35,8	64,2	22,9	12,9
9,2	745	700	0	36,9	63,1	23,3	13,6
9,2	745	800	0	40,2	59,8	27,5	12,7
9,2	745	900	0	42,3	57,7	29,3	13,0
8,9	931	530	0,7	32,5	66,8	18,1	14,4
8,9	931	600	0	33,4	66,6	19,6	13,8
8,9	931	700	0	37,2	62,8	22,9	14,3
8,9	931	800	0	40,8	59,2	26,8	14,0
8,9	931	900	0	43,2	56,8	29,7	13,5
8,9	931	1000	0	46,5	53,5	32,8	13,7

Tabelle 10.
(Nickeloxyd.)

% HCN im Gas	Gas cm³/ Min.	Temp.	Zusammens. d. Reaktionsgase				
			unzers. HCN	N_2O_3 $+NO_2$	N_2	N_2O_3	NO_2
8,3	338	500	78,2	20,1	1,7	3,7	16,4
8,3	338	600	0,3	30,0	69,7	14,1	15,9
8,3	338	700	0	32,4	67,6	16,1	16,3
8,3	338	800	0	34,9	65,1	18,9	16,0
8,3	338	900	0	26,2	73,8	10,5	15,7
8,3	338	1000	0	20,3	79,7	4,7	15,6
8,3	545	550	0,8	31,4	67,8	15,1	16,3
8,3	545	600	0	32,8	67,2	16,8	16,0
8,3	545	700	0	33,0	67,0	17,1	15,9
8,3	545	800	0	35,8	64,2	19,3	16,5
8,3	545	900	0	43,2	56,8	27,6	15,6
8,3	545	1000	0	21,4	78,6	5,3	16,1
8,1	639	550	0,9	32,4	66,7	16,4	16,0
8,1	639	600	0	33,4	66,6	17,9	15,5
8,1	639	700	0	34,6	65,4	18,9	15,7
8,1	639	800	0	37,6	62,4	21,3	16,3
8,1	639	900	0	44,5	55,5	28,6	15,9
8,1	639	1000	0	23,6	76,4	7,4	16,2
7,2	727	550	1,1	45,2	53,7	26,4	18.8
7,2	727	600	0	47,6	52,4	29,7	17,9
7,2	727	700	0	49,4	50,6	30,5	18,9
7,2	727	800	0	51,8	48,2	32,8	19,0
7,2	727	900	0	56,7	43,3	39,1	17,6
7,2	727	1000	0	37,9	62,1	18,7	19,2

Aus allen den vorstehenden Versuchsreihen ergibt sich, daß außer Platin für die Blausäureoxydation zu Stickoxyden eigentlich nur Eisenoxyd und Mischungen von Eisenoxyd mit Wismutoxyd für praktische Zwecke in Frage kommen, andre Metalloxyde befördern in weit stärkerem Maße die Verbrennung zu Stickstoff, geben also schlechtere Stickoxyd-Ausbeuten.

Die Oxydationsprodukte.

Bei der katalytischen Oxydation der Blausäure erhält man im allgemeinen nur gasförmige Oxydationsprodukte, nämlich Stickoxyde, Kohlensäure, Wasserdampf und Stickstoff. Es treten aber gelegentlich auch feste Oxydationsprodukte auf, und zwar einerseits, wenn man mit zu hochprozentigen Gasgemischen arbeitet, wenn also der Luftsauerstoff zur vollständigen Oxydation nicht ausreicht, andererseits aber auch bei geringer Cyanwasserstoff-Konzentration, wenn die Reaktionstemperatur unter etwa 450° bleibt. Läßt man den Gehalt an Blausäure im Gasgemisch auf etwa 14 bis 15% HCN ansteigen, dann treten beim Überleiten über den Kontakt Explosionen auf. Es bilden sich am Kontakt violette Flammen, die entgegen dem Gasstrom wandern und zu dem Blausäure-Vorratsgefäß zurückschlagen. Diese Flammenbildung kann man durch Erhöhung der Luftzufuhr sofort beseitigen. Bei ganz großen Blausäurekonzentrationen, etwa 30%, treten keine Explosionen mehr auf. Infolge der geringen Sauerstoffkonzentration in diesem Gasgemisch kommt es nicht mehr zur Bildung von Stickoxyden, sondern nur zu einer Cyansäurebildung. Diese Oxydationsprodukte stellen eine feste, weiße bis schwach bräunliche Masse dar, die sich als ein Gemisch verschiedener organischer Körper erweist. Die Substanz besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sie beginnt bei 127° zu sintern und schmilzt bei 150° unter teilweiser Zersetzung. Die Stickstoffbestimmung ergab 40,9% Stickstoff, woraus hervorgeht, daß man keine reine Cyanursäure vor sich hat. Beim trocknen Erhitzen entweicht Ammoniak, später tritt der stechende Geruch von Cyanursäure auf; die Substanz gibt die Biuret-Reaktion. Sie ist in heißem Wasser und Alkohol teilweise löslich, in Äther fast unlöslich, in konz. Schwefelsäure löst sie sich allmählich. Aus dem wäßrigen Auszuge kristallisiert eine weiße Substanz, die beim trocknen Erhitzen teilweise sublimiert und in ein nach Cyansäure riechendes Gas zerfällt. Erhitzt man mit konz. Schwefelsäure, so findet sich nachher in der Lösung Ammoniak. Der im Wasser unlösliche Teil der Substanz ist eine amorphe, bräunlich-weiße Masse, die sich in kalter konz. Schwefelsäure löst und durch Zusatz von Wasser wieder ausfällt. Sie geht beim Erhitzen in Cyansäuregas über. Diese Reaktionen weisen darauf hin, daß hier offenbar zwei polymere Cyansäuren vorhanden sind, nämlich die Cyanursäure $(HOCN)_3$ und Cyamelid $(HOCN)_n$. Beim Eingengen des alkoholischen Auszuges zeigen sich kleine Kriställchen von Harnstoff. In der alko-

holischen Lösung war auch noch Ammoniumcyanat vorhanden. Die durch Oxydation der Blausäure erhaltene feste Substanz ist also ein Gemisch von Cyanursäure, Cyamelid, Ammoniumcyanat und Harnstoff. Die Bildung der Cyanursäure und des Cyamelids ist ohne weiteres verständlich, wenn man als erste Zwischenstufe bei der Oxydation des Cyanwasserstoffs die Cyansäure annimmt. Bei Sauerstoffüberschuß ist der Temperaturbereich, in dem feste Oxydationsprodukte sich bilden können, recht klein. Bei geringer Temperaturerhöhung wird ein Teil der gebildeten Cyansäure zu Stickoxyden, Kohlensäure und Wasserdampf oxydiert. Letzterer wirkt auf die Cyansäure und bildet Kohlensäure und Ammoniak.

$$HOCN + H_2O = CO_2 + NH_3.$$

Ammoniak bildet dann mit Cyansäure Ammoncyanat, der sich in der Wärme rasch in Harnstoff umwandelt.

$$HOCN + NH_3 = NH_4OCN$$

$$NH_4OCN = CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

Der Reaktionsverlauf.

Die Oxydation des Cyanwasserstoffs mit Sauerstoff führt, wie die vorhergehenden Versuche gezeigt haben, zu verschiedenen Endprodukten, es wird also der Reaktionsverlauf ein verschiedener sein können. Da, um das gleich voraus zu nehmen, Kohlenoxyd unter normalen Verhältnissen in den Endprodukten nicht zu finden ist, so scheiden von den Formeln schon von vornherein diejenigen aus, bei denen Kohlenoxyd durch Umsetzung entsteht. Es kommen dann für die verschieden möglichen Vorgänge der Oxydation des Cyanwasserstoffs noch folgende 4 Gleichungen in Betracht:

1. $2\,HCN + 5\,O = H_2O + N_2 + 2\,CO_2 + 317{,}2$ kcal.
2. $2\,HCN + 7\,O = H_2O + 2\,NO + 2\,CO_2 + 274{,}0$ kcal.
3. $2\,NO + O_2 = 2\,NO_2 + 40{,}5$ kcal.
4. $4\,HCN + 10\,NO = 7\,N_2 + 4\,CO_2 + 2\,H_2O + 850{,}1$ kcal.

Alle angegebenen Reaktionen sind exotherm. Die Wärmetönungen wurden unter Zugrundelegung des Wertes — 27480 cal für die Bildungswärme der Blausäure berechnet. Betrachtet man die Wärmetönungen, so läßt sich voraussagen, daß bei ausreichender Luftmenge und genügend langer Einwirkung des Katalysators in erster Linie die Reaktion 1, d. h. die Verbrennung zu Stickstoff vor sich gehen wird, wie das ja auch von der Ammoniakoxydation genügend bekannt ist. Nur bei größeren Gasgeschwindigkeiten werden Stickoxyde nach der Gleichung 2 erhalten, und zwar zunächst NO, das sich dann zu N_2O_3 bzw. NO_2 weiter oxydiert. Wie die Spalten der verschiedenen Tabellen zeigen, laufen aber stets mehrere Reaktionen nebeneinander her, denn es finden sich in den Endgasen Stickoxyde und freier Stickstoff nebeneinander. Auch beim Optimum, selbst bei Platin, ist die Reaktion 1, d. h. die Oxydation bis zum freien Stickstoff nicht ganz zu unterdrücken. Diese Reaktion überwiegt mehr und mehr jenseits des Maximums nach der Seite der hohen Temperaturen. Da aber auch, wie früher schon angegeben, bei niederen Temperaturen größere Mengen Stickstoff auftreten, so können dieselben nicht allein nach der Gleichung 1 entstanden sein, sondern man muß annehmen, daß ähnlich wie bei der Ammoniakoxydation, bei niederen Temperaturen, solange noch unzersetzte Blausäure vorhanden ist, diese mit eben gebildetem Stickoxyd nach Gleichung 4 reagiert und ebenfalls freien Stickstoff liefert.

Die Hauptreaktion bei der katalytischen Blausäure-Oxydation[1]) ist also die Gleichung 2:

$$2\,HCN + 7\,O = H_2O + 2\,NO + 2\,CO_2.$$

Falls man mit unzureichenden Sauerstoffmengen arbeitet, kommen auch noch folgende Reaktionen in Betracht:

5. $2\,HCN + 3\,O = H_2O + N_2 + CO + 182{,}7$ kcal.
6. $2\,NO + CO = N_2 + 2\,CO_2 + 177{,}7$ kcal.

Bei Versuchen mit sehr großen Gasgeschwindigkeiten und unzureichender Sauerstoffmenge konnte in den Endgasen tatsächlich Kohlenoxyd in sehr geringer Menge nachgewiesen werden. Bei den Versuchen mit sehr blausäurereichen Gasen, bei denen die Sauerstoffmenge zur Oxydation nicht ausreicht, entstammen die beträchtlichen Stickstoffmengen zum großen Teil den beiden vorgenannten Reaktionen 5 und 6.

Der Nachweis des Kohlenoxydes wurde durch die Vogelsche Blutprobe auf spektroskopischem Wege erbracht.

Die vorher angegebenen Formeln sind nur als Bruttogleichungen aufzufassen, sie geben nur ein ungefähres Bild über den Verlauf der Oxydationsreaktion, d. h. sie vermitteln uns eigentlich nur die entstehenden Endprodukte. In Wirklichkeit treten aber bei der Blausäureoxydation auch noch andre Körper außer Stickoxyden, Kohlensäure und Wasserdampf auf, unter diesen vornehmlich die Cyansäure, die wohl als erstes Zwischenprodukt der Oxydation anzusprechen ist. Sie ist aber sehr unbeständig und wandelt sich rasch in ihre beiden Polymeren, die Cyanursäure $(HOCN)_3$ und das Cyamelid $(HOCN)_n$ um, so daß man sie unter den Oxydationsprodukten kaum nachweisen können wird. Dagegen sind die beiden Polymeren mühelos zu erhalten, wenn man entweder mit hochhaltigen Gasgemischen (über 14 % HCN) arbeitet, oder

[1]) Hara und Sinozaki nehmen fälschlicherweise als Hauptreaktion die Gleichung:

$2\,HCN + 5\,O = 2\,NO + 2\,CO + H_2O + 138{,}7$ kcal.

an.

wenn man bei schwachen Gasgemischen die Oxydation bei so tiefen Temperaturen (bei Platin unter 450°) vor sich gehen läßt, wo die Bildung von Stickoxyden eben beginnt. Gasförmige Cyansäure liefert auch allein schon Stickoxyde, wenn man sie ohne Zusatz von Luftsauerstoff über den Kontakt leitet, wie Hara und Sinozaki nachgewiesen haben.

Nach Andrussow[1]) tritt der Sauerstoff mit der Blausäure zu einer unbeständigen Blausäure-Sauerstoffverbindung zusammen, die dann rasch in Nitroxyl und Kohlenoxyd zerfällt.

$$HCN + O_2 = HCN \cdot O_2 = HNO + CO.$$

Diese Annahme von Andrussow ist sehr unwahrscheinlich, da Kohlenoxyd bei normalem Verlauf der Oxydation in den Endgasen nicht auftritt. Andrerseits läßt sich auch Nitroxyl als solches in den Oxydationsprodukten nicht nachweisen, da dasselbe nach Raschig[2]) überall dort, wo es als solches anzutreffen sein müßte, in Stickoxydul und Wasser zerfallen ist.

$$2\,HNO = N_2O + H_2O.$$

Ich habe mir nun große Mühe gegeben nachzuweisen, ob Stickoxydul auftritt oder nicht.

Das Gasgemisch wurde über Kupferoxyd geleitet, da hierbei wenig Stickoxyde aber viel Stickstoff gebildet wird, dem gegebenenfalls Stickoxydul beigemengt sein konnte. Nach Entfernung von Wasserdampf und Stickoxyden durch konzentrierte Schwefelsäure, Kohlensäure durch Kalilauge, verblieb ein Gasrest, der in jedem Falle sich als ein Gemisch aus Sauerstoff und Stickstoff erwies; Stickoxydul konnte nicht nachgewiesen werden, trotz mannigfaltiger Variation der Versuche, namentlich auch in bezug auf die Blausäurekonzentration. Wenn Stickoxydul vorhanden gewesen wäre, so hätte sich dasselbe doch neben Sauerstoff und Stickoxyd nachweisen lassen müssen, da sich das Stickoxydul mit beiden nicht verbindet.

Andrussow nimmt ja auch die Entstehung von Nitroxyl als Zwischenprodukt bei der Ammoniakoxydation an, Raschig[3]) hat das aber nicht nur bestritten, sondern er hat experimentell die Bildung von Imid (NH) als Zwischenprodukt durch die Additionsreaktion $NH + NH_3 = N_2H_4$ als Hydrazin nachgewiesen. Der Ansicht Raschigs sind auch Partington[4]) sowie Bredig und König[5]) gefolgt.

Da auch beim Cyanwasserstoff eine Verbrennung über das Imid durchaus möglich ist, wurde versucht, dies als Hydrazin nachzuweisen. Das Erfassen des Imids als Hydrazin bei der katalytischen Verbrennung der Blausäure ist nicht möglich, da es am Kontakt äußerst rasch zerstört wird. Es wurde daher eine ähnliche Versuchsanordnung gewählt, wie sie Raschig[1]) seiner Zeit benutzt hat. Wasserfreie Blausäure wurde verdampft und durch das äußere von zwei ineinandergesteckten Porzellanröhrchen geleitet, während durch das innere Röhrchen eine unzureichende Menge Sauerstoff strömte. Das Gasgemisch wurde entzündet und die Stichflamme in einem Rundkolben auf die Oberfläche von Ammoniakwasser gerichtet, daß von außen mit Eis gekühlt wurde. Gleichzeitig wurde in den Kolben noch dauernd Ammoniakgas eingeleitet, weil durch die Bindung der bei der Verbrennung entstehenden Kohlensäure, sowie durch die überschüssige freie Blausäure dauernd Ammoniak gebunden wurde. Das gebildete Hydrazin wurde dann qualitativ und quantitativ bestimmt. Vor der Titration mit Jod wurde nach Ansäuerung mit Schwefelsäure Cyanwasserstoff und überschüssiges Ammoniak durch Kochen entfernt. Die Lösung wurde schwach alkalisch gemacht, ein Teil mit Essigsäure neutralisiert und mit n/10-Jod titriert, der andre Teil mit Benzaldehydwasser versetzt und mit Schwefelsäure schwach angesäuert, wobei sehr bald eine starke Trübung auftrat und nach einigen Stunden ein gelblicher Niederschlag sich abschied. Dieser lieferte 0,1 g Benzalazin in gelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 83°. Es wurden z. B. $3^1/_2$ Stunden lang ein Gasstrom von 250 cm³/Min. und ein Sauerstoff von 150 cm³/Min. verbrannt; der Jodverbrauch betrug

$$25{,}2\ cm^3\ n/10\ J = 20{,}4\ mg\ N_2H_4.$$

Daß die gebildete Hydrazinmenge so gering erscheint, ist nicht überraschend, da von dem primär entstandenen Imid der weitaus größte Teil zu Stickstoff und Wasser verbrennt und nur ein kleiner Teil als Hydrazin abgefangen wird.

Dadurch ist erwiesen, daß auch bei der Verbrennung von Blausäure zu Stickoxyden der Weg über das Imid als Zwischenprodukt geht.

Man kann sich nun also von dem Verlauf des Oxydationsprozesses folgendes Bild machen. Die Blausäure tritt am Kontakt mit dem Luftsauerstoff zunächst zu Cyansäure zusammen. Bei Temperaturen unterhalb 450° polymerisiert sich die unbeständige Cyansäure in kälteren Zonen zu Cyanursäure und Cyamelid. Bei höheren Kontakttemperaturen setzt dann die weitere Oxydation der Cyansäure zu Oxyden des Stickstoffs, zu Wasserdampf und Kohlensäure ein. Sie lagert sich zunächst aus der Nitrilform in die Imidform um, dann erfolgt die Spaltung in Kohlenoxyd und Imid. Das Kohlenoxyd wird am Kontakt rasch zu Kohlensäure oxydiert, das Imid verbrennt zu Wasserdampf und Stickoxyden oder Stickstoff, eine Polymerisation zum Triimid $(NH)_3$ erfolgt bei der hohen Tem-

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. **59**, 458 (1926) und Ztschr. angew. Chem. **41**, 262 (1928).
[2]) Ztschr. angew. Chem. **40**, 1183 (1927); **41**, 207 (1928).
[3]) Schwefel- und Stickstoffstudien S. 83.
[4]) Nature **117**, 756 (1926).
[5]) Naturwissensch. **16**, 493 (1928).

[1]) Ztschr. angew. Chem. **40**, 1183 (1927).

peratur nicht. Nach Raschig kann man annehmen, daß das Imid erst atomar in seine Bestandteile zerfällt, die sich darauf weiter zu Stickoxyd und Wasserdampf oxydieren. Man kann aber experimentell nicht entscheiden, ob nicht die Verbrennung des Imids etwa in andrer Weise vor sich geht. Da wir keinen Wasserstoff in den Endgasen gefunden haben, so könnte das anscheinend gegen die Annahme der Zerfalls des Imids sprechen, man muß aber bedenken, daß der eventuell entstehende Wasserstoff am Kontakt sicher sofort wieder verbrennt.

Bei ungenügendem Sauerstoffzusatz würde, bei der Annahme des Imidzerfalls, ein Teil der Stickstoffatome wieder zu molekularem Stickstoff zusammentreten, wodurch die Ausbeute an Stickoxyden sinkt.

Wie früher schon angegeben und auch von andern Forschern beobachtet wurde, tritt in den Reaktionsgasen auch bei normalen Verhältnissen Ammoniak in sehr geringen Mengen auf. Über die Entstehung des Ammoniaks kann man sich folgende Vorstellung machen. Es kann am Kontakt entstandener Wasserdampf auf unzersetzte Blausäure verseifend einwirken, man erhält dann neben Ammoniak Ameisensäure, die alsbald zu Kohlensäure und Wasserdampf weiter oxydiert wird. Es kann auch Cyansäure mit Wasser reagieren unter Bildung von Ammoniak und Kohlensäure. Sollte sich das kurzlebige Imid zum Triimid polymerisieren, dann wäre ein Zerfall in Ammoniak und Stickstoff ebenfalls möglich. Da nun Ammoniak genau wie Cyanwasserstoff katalytisch zu Stickoxyden oxydiert wird, so müssen die genannten Reaktionen offenbar erst hinter dem Kontakte stattfinden, denn sonst könnte Ammoniak unter den Reaktionsprodukten überhaupt nicht angetroffen werden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. B. Neumann, Direktor des Instituts für Chemische Technologie der Technischen Hochschule zu Breslau, für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine wertvolle Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Günther Manke, Sohn des Reichsbahn-Oberinspektors Erich Manke und seiner Ehefrau Emmy, geb. Richter, am 14. November 1897 zu Stettin. Ich besuchte die Höhere Knabenschule in Pinne (Prov. Posen), die Mittelschule in Guhrau, Bez. Breslau, dann die Gymnasien in Glogau, Posen und Lissa (Prov. Posen). Im März 1917 legte ich die Reifeprüfung ab und trat Juli 1917 als Baueleve bei der Marine ein, der ich bis Ende 1918 angehörte. Bis Juli 1920 diente ich im Grenzschutz Ost und begann Oktober 1920 das Studium der Chemie an der Technischen Hochschule zu Breslau. An dieser bestand ich im Mai 1923 das Diplomvorexamen und im November 1925 das Diplomhauptexamen. Vom 1. Oktober 1926 bis 15. April 1929 war ich außerplanmäßiger Assistent am Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Breslau. Seit dem 15. April 1929 bin ich als Chemiker im Kunstseidenwerk Premnitz der I. G. Farbenindustrie, A.-G., tätig.

Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig